

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年11月22日 (22.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/88009 A1(51) 国際特許分類: C08G 18/10,  
C08L 75/04, C09K 3/10, C09D 5/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03120

(22) 国際出願日: 2000年5月16日 (16.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サンスタ  
ー技研株式会社 (SUNSTAR GIKEN KABUSHIKI  
KAISHA) [JP/JP]; 〒569-0806 大阪府高槻市明田町7  
番1号 Osaka (JP). ユニサンスター ビービー (UNI-  
SUNSTAR B.V.) [NL/NL]; NL-1077ZX アムステルダ  
ム アトリウム1エッチジー, ストラウインスキーラー  
ン3019 Amsterdam (NL).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 仁 (OHNO,

Hitoshi) [JP/JP]; 〒536-0014 大阪府大阪市城東区鶴  
野西3-6-1-509 Osaka (JP). 中山賢太 (NAKAYAMA,  
Kenta) [JP/JP]; 〒569-0011 大阪府高槻市道鶴町  
5-5-1-907 Osaka (JP). 南堀考志 (MINAMIHORI,  
Takashi) [JP/JP]; 〒569-1044 大阪府高槻市上土室  
3-15-108-203 Osaka (JP).(74) 代理人: 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒  
540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP  
ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOSETTING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱硬化性組成物

(57) Abstract: A thermosetting composition which is excellent especially in storage stability and material properties of its cured article and is usable in automotive body sealers and undercoats. The composition is characterized by being obtained by incorporating a blocked urethane prepolymer or blocked polyisocyanate compound as a thermosetting material and a latent hardener therefor into an acrylic sol obtained by dispersing, into a plasticizer, a filler and acrylic resin particles having a core/shell structure having such a gradient that the monomer unit proportion changes from the core to the shell multistep-wise or continuously.

(57) 要約:

本発明は、特に貯蔵安定性と硬化物性に優れ、自動車用のボディシーラーやア  
ンダーコートに使用しうる熱硬化性組成物を提供する。

本発明の熱硬化性組成物は、構成モノマーの比率がコア部からシェル部にかけ  
て多段階乃至連続的に変化したグラジエント型構造を有するアクリル樹脂粒子と  
充填剤を可塑剤に分散してなるアクリルゾルに、熱硬化性材料として、ブロック  
化ウレタンプレポリマーまたはブロック化ポリイソシアネート化合物およびその  
潜在性硬化剤を配合したことを特徴とする。

明 細 書熱硬化性組成物技術分野

本発明は熱硬化性組成物、更に詳しくは、グラジエント型構造を有するアクリル樹脂粒子の  
5 アクリルゾルに、特定の熱硬化性材料を配合したことにより、貯蔵安定性と硬化物性（伸び、強度）を高め、たとえば自動車用のボディシーラーやアンダーコートに有用な熱硬化性組成物に関する。

背景技術

従来より、ポリ塩化ビニル（PVC）粉末を可塑剤に分散してなるPVCプラスチックゾルが、貯蔵安定性（特に粘度安定性）や硬化物性に優れ、また硬化後の可  
10 可塑剤滲出が殆どないという点で各種の分野で利用されてきた。しかし、PVCに起因する焼却時の塩化水素ガスの発生により、オゾン層の破壊、酸性雨の原因、ダイオキシンの問題等を招くという理由から、PVCプラスチックゾルから、アクリル樹脂粒子と充填剤を可塑剤に分散してなるアクリルゾルに切り替える動きが強  
15 まりつつある。

しかし、従来のアクリルゾルは、使用する可塑剤の種類に影響され易く、加熱ゲル化による十分な硬化物性の発現性と、ペースト状での貯蔵安定性（特に粘度安定性）との両立ができていない。さらに、ジイソノニルフタレートなどの安価汎用の可塑剤を用いると、加熱硬化後にゲル化が十分でないため、可塑剤が滲出し  
20 し易く、表面汚染や外観不良の原因となる。

そこで、汎用可塑剤を使用しても、十分なゲル化性により可塑剤滲出を防止でき、かつ硬化物性の向上を目的とした、グラジエント型（Gradient）構造を有する、すなわち、構成モノマーの比率がコア部からシェル部にかけて多段階乃至連続的に変化したアクリル樹脂粒子（グラジエント型アクリル樹脂粒子）を用いた  
25 アクリルゾルが提案されている（特開平8-295850号公報参照）。

このグラジエント型アクリル樹脂粒子を用いたアクリルゾルは、従来のPVCプラスチックゾルと比較して、硬化物性や硬化後の可塑剤滲出防止の点で何ら遜色なく、十分に代替品としての価値を有すると云えるが、たとえば自動車の組立ラインでの接合部や間隙部に用いるボディシーラーへの適用を想定した場合、本来の

気密、水密保持を達成する上で十分満足できるシーリング物性を得るには、可塑剤種の変更、該グラジエント型アクリル樹脂粒子の増量が必要となり、これは貯蔵安定性の悪化および粘度上昇をもたらし、作業性が低下する。

#### 発明の開示

5       本発明者らは、かかるグラジエント型アクリル樹脂粒子を用いたアクリルゾルの物性改質を目的とした鋭意検討を進めたところ、熱硬化性材料として、遊離のイソシアネート基(NCO)をブロックしたイソシアネート成分およびその潜在的硬化剤を配合すれば、貯蔵安定性を阻害することなく所期目的の物性がより一層向上し、すなわち、強靱な強伸度物性に設計でき、かつ塗装面や金属面との  
10       接着性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、構成モノマーの比率がコア部からシェル部にかけて多段階乃至連続的に変化したグラジエント型構造を有するアクリル樹脂粒子と充填剤を可塑剤に分散してなるアクリルゾルに、熱硬化性材料として、末端NCO含有  
15       ウレタンプレポリマーの遊離NCOをブロック化したブロック化ウレタンプレポリマーまたはブロック化ポリイソシアネート化合物およびその潜在性硬化剤を配合したことを特徴とする熱硬化性組成物を提供するものである。

本発明における上記グラジエント型アクリル樹脂粒子は、その構成モノマーとして、たとえばエチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、  
20       エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレートの少なくとも1種〔Aモノマーと称す〕と、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートの少なくとも1種およびメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸の少なくとも1種の混合物〔混合Bモノマーと称す〕を使用するもので、重合に際して、上記  
25       Aモノマーと混合Bモノマーとを、その配合割合(比率)を多段階乃至連続的に変化させながら重合を行うことによって製造することができる(この場合、Aモノマーの構成比率がコア部からシェル部にかけて徐々に減少し、混合Bモノマーの構成比率がコア部からシェル部にかけて徐々に増加する)。通常、平均分子量1000~200000、一次粒子のおよび/または一次粒子が凝集した二次

粒子の粒径0.1～100 $\mu$ mのものが使用されてよく、市販品として、三菱レイヨン(株)製の「ダイヤナール」が知られている。

5 本発明における充填剤としては、たとえばクレー、炭酸カルシウム（重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、表面処理炭酸カルシウム等）、炭酸マグネシウム、酸化チタン、焼石コウ、硫酸バリウム、亜鉛華、ケイ酸、マイカ粉、アスベスト、タルク、ベントナイト、シリカ、ガラス粉、ベンガラ、カーボンブラック、グラファイト粉、アルミナ、シラスバルーン、セラミックバルーン、ガラスバルーン、プラスチックバルーン、金属粉などが挙げられる。

10 本発明における可塑剤としては、たとえばジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート（高極性可塑剤）、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル；ジオクチルアジペート、ジデシルアジペート、ジオクチルセバケートなどの脂肪族二塩基酸エステル；ポリオキシエチレングリコールジベンゾエート、ポリオキシ  
15 シプロピレングリコールジベンゾエートなどのポリグリコール安息香酸エステル；トリメリット酸エステル；ピロメリット酸エステル；トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル；アルキル置換ジフェニル、アルキル置換ターフェニル、部分水添アルキルターフェニル、芳香族系プロセスオイル、パインオイルなどの炭化水素類が挙げられ、これらの群から選ばれる1  
20 種または2種以上の混合物を、上記グラジエント型アクリル樹脂粒子の種類に応じて適宜選択して使用すればよい。特に、安価汎用のジイソノニルフタレートを使用しうる。

本発明におけるブロック化ウレタンプレポリマーは、以下の手順に従って製造することができる。

25 i) 先ず、ポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、末端NCO含有ウレタンプレポリマーを得る。

上記ポリオールとしては、たとえばポリオキシアルキレンポリオール（PPG）、ポリエーテルポリオール変性体、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを含むポリエーテルポリオール；縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポ

リエステルポリオール、ポリカーボネートジオールを含むリエステルポリオール；ポリブタジエン系ポリオール；ポリオレフィン系ポリオール；ポリエーテルポリオールの中でアクリロニトリル単独またはアクリロニトリルとスチレン、アクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよび酢酸ビニルの群から選ばれる少なくとも1種との混合モノマーを重合乃至グラフト重合させたポリマーポリオール等が挙げられる。

上記ポリイソシアネート化合物としては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2,4,4-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート(HDI)、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、クルードMDI、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン等が挙げられる。

ii) 次に、末端NCO含有ウレタンプレポリマーを適当なブロック剤と反応させて(通常、前者のNCO 1モル当り、0.9~1.5当量のブロック剤を反応)、遊離のNCOをブロック化することにより、目的のブロック化ウレタンプレポリマー(特に、上記ポリオールの少なくとも一部に上記ポリマーポリオールを含ませたものが好ましい)を得る。

上記ブロック剤としては、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、

ブタノール、イソブタノールなどのアルコール；フェノール、クレゾール、キシレノール、*p*-ニトロフェノール、アルキルフェノールなどのフェノール類；マロン酸メチル、マロン酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン化合物；  
5 アセトアミド、アクリルアミド、アセトアニリドなどの酸アミド類；コハク酸イミド、マレイン酸イミドなどの酸イミド；2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；2-ピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタムなどのラクタム類；アセトキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトアルドキシムなどのケトンまたはアルデヒドのオキシム類；  
10 その他エチレンイミン、重亜硫酸塩等が挙げられる。

本発明において、上記ブロック化ウレタンプレポリマーに代わるイソシアネート成分として使用しうるブロック化ポリイソシアネート化合物は、先の末端NCO含有ウレタンプレポリマーの製造で例示したポリイソシアネート化合物の遊離NCOを、上述のブロック剤でブロック化することによって得られる。

15 上記グラジエント型アクリル樹脂粒子とイソシアネート成分であるブロック化ウレタンプレポリマーまたはブロック化ポリイソシアネート化合物との重量比は通常、20/1～1/20、好ましくは15/1～1/2となるように選定すればよい。後者のイソシアネート成分の量が、上記の下限値を下回ると、その添加効果（伸び、強度の向上効果）が微小であり、また上記の上限値を越えると、  
20 低温硬化性が損なわれ、作業性に支障をきたす。

本発明における潜在性硬化剤としては、60℃以上、好ましくは70～200℃の温度で活性化してNCOと反応しうるものであればいずれであってもよく、たとえばアジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン、エイコサン二酸ジヒドラジド、  
25 ハイドロキノンジグリコール酸ジヒドラジド、レゾルシノールジグリコール酸ジヒドラジド、4,4'-エチリデンビスフェノールジグリコール酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド化合物；ジシアンジアミド；4,4'-ジアミノジフェニルスルホン；イミダゾール、2-n-ヘプタンデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；メラミン；ベンゾグアナミン；

N, N' -ジアルキル尿素化合物 ; N, N' -ジアルキルチオ尿素化合物 ; ジアミノジフェニルメタン、ジアミノビフェニル、ジアミノフェニール、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ドデカンジアミン、デカンジアミン、オクタンジアミン、テトラデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、ヒドラジド系ポリアミンなどの融点 60℃以上の常温固形のポリアミンが挙げられる。

さらに潜在性硬化剤として、下記群 (A) , (B) , (C) に示されるものも使用することができる。

(A) エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ポリオキシプロピレアミンなどの脂肪族ポリアミン ; m-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、イソホロンジアミンなどの芳香族もしくは脂環族ポリアミン ; トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N, N, N', N' -テトラ (β-ヒドロキシエチル) エチレンアミン、N, N, N', N' -テトラ (β-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、N, N, N' -トリ (β-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N, N, N' -トリ (β-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、N, N' -ジ (β-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N, N' -ジ (β-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、N- (β-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N- (β-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、N, N, N', N', N'' -ペンタ (β-ヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、N, N, N', N' -テトラ (β-ヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、N, N, N' -トリ (β-ヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、N, N' -ジ (β-ヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、N- (β-ヒドロキシプロピル) ジエチレンジトリアミン、N, N, N', N', N'', N'' -ヘキサ (β-ヒドロキシプロピル) トリエチレンテトラミン、N, N, N', N' -テトラ (β-ヒドロキシプロピル) ヘキサメチレンジアミン、N, N' -ジ (β-ヒドロキシプロピル) ヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラ (β-ヒドロキシプロピル) -m-キシリレンジアミン、N, N' -ジ (β-ヒドロキシプロピル) -m-キシリレンジアミン、N, N, N', N' -テトラ (β-ヒドロキシプロピル) イソホロンジアミン、N, N, N' -トリ (β-ヒドロキシプロピル) イソホロンジアミンなどの

ポリアミン付加体；3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン系化合物)；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリンなどのポリヒドロキシ化合物等が挙げられる。

(B) ポリアミン系変性化合物；

具体例として、脂肪族ポリアミン(a) (たとえばジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジプロピルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジアミノプロパンなど)と $\text{NH}_2$ もしくはNH基を少なくとも1個有する環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミン(b) (たとえばメタキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、メントンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、フェニレンジアミン、トルイレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミンなどのポリアミンおよびモノアミン類)とジイソシアネート化合物(c) (たとえばイソホロンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、2,4-トルイレンジイソシアネート、2,6-トルイレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなど)の反応生成物[ここで、各反応成分の比率は、(a) 1モル、(b) 0.02~3モル、および(a)と(b)の $\text{NH}_2$ および/またはNH/(c)のNCO=1/1~1.2となるように選定し、芳香族炭化水素、アルコール、ケトンなどの溶媒中で室温乃至160℃にて反応させればよい]や上述の脂肪族ポリアミン(a)とアミン(b)と

エポキシド化合物 (d) (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ヘキサヒドロビスフェノールA、カテコール、レゾルシン、トリヒドロキシビフェニル、ベンゾフェノン、ハイドロキノン、テトラメチルビスフェノールAなどの多価フェノールとエピクロルヒドリンを反応して得られるグリシジルエーテル; グリセリン、ネンペンチルグリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応して得られるポリグリシジルエーテル; p-オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸などのヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応して得られるグリシジルエーテルエステル; フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、重合脂肪酸などのポリカルボン酸から誘導されるポリグリシジルエステル; アミノフェノール、アミノアルキルフェノールから誘導されるグリシジルアミノグリシジルエーテル; アミノ安息香酸から誘導されるグリシジルアミノグリシジルエステル; アニリン、トルイジン、トリブロムアニリン、キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンから誘導されるグリシジルアミン; エポキシ化ポリオレフィン、グリシジルヒダントイン、グリシジルアルキルヒダントイン、トリグリシジルシアヌレート、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル、スチレンオキサイドなどのモノエポキシド等) の反応生成物 [ここで、各反応成分の比率は、(a) 1モル、(b) 0.5~5モル、および(a) と (b) のNH<sub>2</sub>および/またはNH/ (d) のエポキシ基=1/0.3~0.9、および(a) と (b) NH<sub>2</sub>および/またはNH/ (c) のNCO=1/0.15~1.35となるように選定し、先ず (b) の一部または全部と (d) を要すれば上記の溶媒中、60~120℃で付加反応させ、次いで (a) と残りの (b) と (c) を加え、上記の溶媒中で室温乃至160℃にて反応させればよい] が挙げられる。

(c) その他のポリアミン系変性化合物:

具体例として、上述の脂肪族ポリアミン、環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミンの群から選ばれる1種または2種以上とエポキシ化合物 (たとえば、エポキシ基を分子中に1個乃至2個以上有する、ビスフェノール型エポキシ樹脂、

ノボラック型エポキシ樹脂、ポリエステル型エポキシ樹脂、ポリエーテル型エポキシ樹脂など)の付加反応物に、フェノール化合物(たとえばフェノール樹脂、レゾールノボラック樹脂など)および/またはポリカルボン酸化合物(たとえばアジピン酸、セバチン酸、ドデカン酸、アゼライン酸など)を反応させて、アミノ基をマスクして不活性化したもの[ここで、通常、ポリアミンのアミノ基1当量に対しエポキシ化合物のエポキシ基を0.7~1.5当量で付加反応させ、次いで該付加反応物1重量部に対しフェノール化合物またはポリカルボン酸化合物0.04~0.5重量部を反応させて、活性アミノ基をマスクする;得られる反応生成物は60℃未満の温度で不活性であり、60℃を越える80℃以上で活性化する]が挙げられる。

これら潜在性硬化剤の使用量は通常、上記イソシアネート成分のNCOに対し1.0~3.0当量となるように選定すればよい。

本発明に係る熱硬化性組成物は、上記所定割合のグラジエント型アクリル樹脂粒子、充填剤、可塑剤、イソシアネート成分および潜在性硬化剤を配合し、これらを一括混合した系で構成され、更に必要に応じて吸湿剤(酸化カルシウム、モレキュラーシーブスなど)、揺変性賦与剤(有機ペントナイト、フュームドシリカ、ステアリン酸アルミニウム、金属石けん類、ヒマシ油誘導体など)、安定剤[2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなど]、硬化促進剤(ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛、オクチル酸ビスナスなど)、溶剤(ナフサ、パラフィンなどの高沸点炭化水素系溶剤)、エポキシ樹脂等を適宜選択して添加してもよい。

#### 発明を実施するための最良の形態

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1, 2および比較例1~5

(1) ブロック化ウレタンプレポリマーの製造

##### No. 1

PPG100gとMDI27.8gおよびジブチル錫ジラウレート0.008gを80℃で5時間反応させて(NCO/OH=2.2)、末端NCO含有ウレタ

ンプレポリマーを得た後、これにメチルエチルケトキシム 11.1 g を加え、50℃で5時間反応させ、IRにてNCOの吸収が無くなったのを確認して、ブロック化ウレタンプレポリマーを得る。

## No. 2

- 5       ポリマーポリオール〔旭硝子（株）製「EL-920」、分子量4900、 $f=3$ のポリオキシアルキレンエーテルポリオールにアクリロニトリルとスチレンの混合モノマーをグラフト重合させたもの〕100gとMDI 12.3gおよびジブチル錫ジラウレート0.008gを80℃で5時間反応させて（NCO/OH=2.2）、末端NCO含有ウレタンプレポリマーを得た後、これにメチルエ
- 10       チルケトキシム4.9gを加え、50℃で5時間反応させ、IRにてNCOの吸収が無くなったのを確認して、ブロック化ウレタンプレポリマーを得る。

### (2) ボディシーラーの調製

下記表1に示す重量部数の各成分を、減圧下で混練してボディシーラーを得る。

### (3) 性能試験（結果は下記表2に示す）

#### 15       i) 硬化物性

厚み2mmのシート状に塗布し、140℃で20分間焼き付けた後、ダンベル2号にて引張速度200mm/分で伸び（%）および引張強度（kg/cm<sup>2</sup>）を測定する。

#### ii) 硬化後の可塑剤滲出

- 20       上記（i）と同様にシート状塗布、次いで焼付けを行った後、20℃で7日間放置してから、可塑剤滲出の有無を目視判定する。○は滲出なし、×：滲出あり。

#### iii) 粘度安定性

40℃で7日間貯蔵後の増粘率（%）を測定する。

#### 25       iv) 接着性

70×150×0.8mmの電着塗装板に、10×100×5mmの寸法形状で塗布し、140℃で20分間の焼付け後、20℃で24時間放置してから、爪で剥離したときの破壊状態を観察する。

表 1

	実施例		比較例				
	1	2	1	2	3	4	5
グラジエント型アクリル樹脂粒子(注1)	112	112	—	—	112	135	—
PVC (注2)	—	—	112	—	—	—	—
アクリル樹脂粒子 (注3)	—	—	—	112	—	—	112
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100	100
表面処理炭酸カルシウム	90	90	90	90	90	90	90
ジイソノニルフタレート	150	150	150	150	150	150	150
ブロック化ウレタンプレポリマー							
(1)のNo. 1	10	—	—	—	—	—	10
(1)のNo. 2	—	10	—	—	—	—	—
潜在性硬化剤 (注4)	1	1	—	—	—	—	1
酸化カルシウム	5	5	5	5	5	5	5
計	468	468	457	457	457	480	468

表1中、

注1) 三菱レイヨン(株)製「ダイナールRB2000」、Aモノマー:

n-ブチルメタクリレート、混合Bモノマー:メチルメタクリレート/アクリル酸、粒径30 $\mu$ m

5 注2) 鐘淵化学(株)製「PSH-180」

注3) ゼオン化成(株)製「F345」、n-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレートコポリマー

注4) 旭電化工業(株)製のポリアミン系変性化合物(「アデカハードナー E H 4070S」)

10 表2

	実施例		比較例				
	1	2	1	2	3	4	5
i)硬化物性 伸び(%) 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	400 18	390 24	200 15	50 6	255 10	320 14	100 8
ii)硬化後の 可塑剤滲出	○	○	○	×	○	○	×
iii)増粘率(%)	8	10	5	5	10	40	5
iv)接着性 電着塗装板	凝集 破壊	凝集 破壊	—	—	—	—	凝集 破壊

#### 産業上の利用の可能性

本発明の熱硬化性組成物は、塗装面、電着塗装面に十分接着し、主に自動車の組立ラインで用いるボディシーラーやアンダーコートに有用であるが、その他にも各種金属板等のコーティング材、接着剤にも使用できる。

### 請求の範囲

1. 構成モノマーの比率がコア部からシェル部にかけて多段階乃至連続的に変化したグラジエント型構造を有するアクリル樹脂粒子と充填剤を可塑剤に分散してなるアクリルゾルに、熱硬化性材料として、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基をブロック化したブロック化ウレタンプレポリマーまたはブロック化ポリイソシアネート化合物およびその潜在性硬化剤を配合したことを特徴とする熱硬化性組成物。

5
2. 熱硬化性材料として、ブロック化ウレタンプレポリマーおよびその潜在性硬化剤を配合した請求の範囲 1 に記載の熱硬化性組成物。
3. ブロック化ウレタンプレポリマーが、ポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物の反応で得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体であって、そのポリオールの少なくとも一部にポリマーポリオールを含ませたものである請求の範囲 2 に記載の熱硬化性組成物。

10
4. 潜在性硬化剤が、脂肪族ポリアミンと  $\text{NH}_2$  もしくは  $\text{NH}$  基を少なくとも 1 個有する環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミンとジイソシアネート化合物の反応生成物である請求の範囲 1 乃至 3 のいずれか 1 つに記載の熱硬化性組成物。

15
5. 潜在性硬化剤が、脂肪族ポリアミン、環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミンの群から選ばれる 1 種または 2 種以上とエポキシ化合物の付加反応物に、フェノール化合物および／またはポリカルボン酸化合物を反応させて、アミノ基をマスクして不活性化したものである請求の範囲 1 乃至 3 のいずれか 1 つに記載の熱硬化性組成物。

20
6. グラジエント型構造を有するアクリル樹脂粒子と、ブロック化ウレタンプレポリマーまたはブロック化ポリイソシアネート化合物の重量比が  $20/1 \sim 1/20$  である請求の範囲 1 乃至 5 のいずれか 1 つに記載の熱硬化性組成物。

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03120

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04, C09K3/10, C09D5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04-75/12, C09K3/10, C09D5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5155154 A (Dr.Alois Stankiewicz GmbH), 13 October, 1992 (13.10.92), Claims & JP, 61-130319, A & DE, 3442646, A	1-6
A	JP 59-78279 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 07 May, 1984 (07.05.84), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 59-120651 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 July, 1984 (12.07.84), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 2-86641 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 27 March, 1990 (27.03.90), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 55-118948 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 September, 1980 (12.09.80), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
07 August, 2000 (07.08.00)Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03120

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-31412 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 10-168266 A (Kyoueisha Chem. Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 8-295850 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 November, 1996 (12.11.96), Claims (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08G18/10、C08L75/04、C09K3/10、C09D5/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08G18/10、C08L75/04-75/12、C09K3/10、C09D5/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5155154, A (Dr. Alois Stankiewicz GmbH) Oct. 13, 1992 (13. 10. 92) Claims & JP, 61-130319, A & DE, 3442646, A	1-6
A	JP, 59-78279, A (三洋化成工業株式会社) 7. 5月. 1984 (07. 05. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 08. 00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 59-120651, A (三洋化成工業株式会社) 12. 7月. 1984 (12. 07. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 2-86641, A (三洋化成工業株式会社) 27. 3月. 1990 (27. 03. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 55-118948, A (三洋化成工業株式会社) 12. 9月. 1980 (12. 09. 80) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 9-31412, A (三洋化成工業株式会社) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 10-168266, A (共栄社化学株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 8-295850, A (三菱レイヨン株式会社) 12. 11月. 1996 (12. 11. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6